

(19)日本国特許庁 (J·P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-73771

(43)公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl.⁶C 09 D 4/00
163/00

識別記号

PDS
PKE
PKS

府内整理番号

F I

技術表示箇所

(21)出願番号

特願平6-217187

(22)出願日

平成6年(1994)9月12日

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 21 頁)

- (71)出願人 000000387
旭電化工業株式会社
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
- (72)発明者 斎藤 誠一
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内
- (72)発明者 高近 幸三郎
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内
- (72)発明者 大川 和夫
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内
- (74)代理人 弁理士 古谷 銀 (外3名)

(54)【発明の名称】光硬化性ハードコート組成物およびその塗布物品

(57)【要約】

【目的】従来のハイブリッド型光硬化性樹脂の問題点を解決し、ハードコート用樹脂として好適な物性を有する組成物を提供する。

【構成】必須の構成として、

(A) 成分：1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上含有する1種または2種以上のラジカル重合性化合物

(B) 成分：1分子内にエポキシ基を1～5個含有する1種または2種以上のカチオン重合性化合物

(C) 成分：感光性カチオン重合開始剤

(D) 成分：芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤

を含有し、(A)成分と(B)成分との重量比が95／5～60／40である光硬化性ハードコート組成物、及びその組成物を塗工処理した物品。

1

【特許請求の範囲】

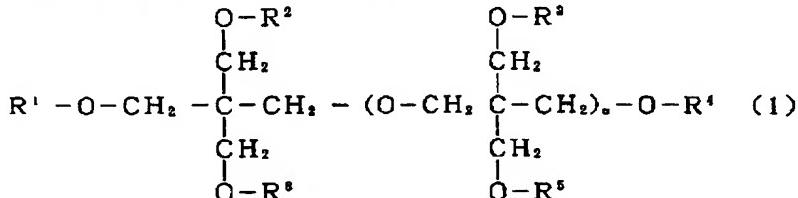
【請求項1】 必須の構成として、

(A) 成分：1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上含有する1種または2種以上のラジカル重合性化合物

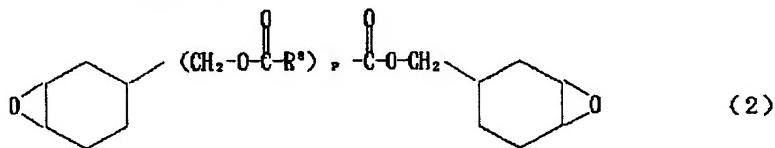
(B) 成分：1分子内にエポキシ基を1～5個含有する1種または2種以上のカチオン重合性化合物

(C) 成分：感光性カチオン重合開始剤

*



[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、水素原子、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{R}^7$ （但し、 R^7 は炭素数1～20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基）、 $-(\text{CO}-\text{CH}_2)_k$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ （但し、 k 、 m は1～5の整数）、から選択される基で、少なくとも3個は $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 n は0～5の整数である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は※20



(式中、 P は0または1の整数、 R^8 は炭素数1～15の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の脂肪族基である。)で表される1種または2種以上の化合物である請求項1記載の光硬化性ハードコート組成物。

【請求項3】 (A) 成分と(B) 成分の合計量100重量部に対して、(C) 成分である感光性カチオン重合開始剤を0.1～10重量部、(D) 成分である感光性ラジカル重合開始剤を0.5～20重量部を含有する請求項2記載の光硬化性ハードコート組成物。

【請求項4】 (A) 成分の単独硬化物の表面硬度が鉛筆硬度で4H以上であり、かつ、重合反応による体積収縮が5%以上で、(B) 成分の単独硬化物の表面硬度が4H未満であり、かつ、重合反応による体積収縮が5%未満である請求項3記載の光硬化性ハードコート組成物。

【請求項5】 請求項1～4の何れか1項に記載の光硬化性ハードコート組成物を塗工処理した物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光硬化性ハードコート組成物およびそれを塗工処理した物品に関する。

【0002】

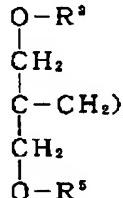
【従来の技術】プラスチック材料は、軽量で耐衝撃性に優れていることから、自動車・家電・パソコン等に広範囲に使用されているが、プラスチック材料は表面が柔ら

* (D) 成分：芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤

を含有し、(A) 成分と(B) 成分との重量比が95/5～60/40である光硬化性ハードコート組成物。

【請求項2】 (A) 成分のうち、50重量%以上が下記一般式(1)

【化1】



※同一でも異なってもよい、 n が2以上の場合、 R^3 、 R^5 は各々独立で、同一でも異なってもよい。]で表される1種または2種以上の化合物であつて、

(B) 成分のうち、50重量%以上が下記一般式(2)

【化2】

かく、傷が付きやすいという欠点がある。従来からプラスチックの表面硬度を改良する試みがされており、例えば、特開平5-230397号公報、特開平5-255619号公報、特開平5-271579号公報、特開平5-271578号公報、特開平6-73305号公報、特開平5-12716号公報、特開平4-261418号公報、特開平4-318087号公報、特開平5-39343号公報等に記載の、紫外線硬化型アクリレート系ハードコート塗料で表面被覆する方法が挙げられる。しかしながら、これらの紫外線硬化型アクリレート系ハードコート塗料は、表面硬度は高いものの、酸素による硬化阻害、臭気が強い、密着性が悪い、硬化収縮が大きい等の欠点がある。

【0003】一方、エポキシ樹脂等を芳香族スルホニウム塩等の存在下で紫外線硬化する、カチオン重合型紫外線硬化性樹脂組成物が知られている。このようなカチオン重合型紫外線硬化性樹脂組成物は、硬化収縮が小さい、酸素による硬化性阻害が無い、臭気が少ない、密着性が良い、皮膚刺激性が小さい、保存安定性が良い等の利点を持つ事から、アクリレート系光硬化性樹脂組成物と混合する検討が行われている。このような、カチオン重合型光硬化性樹脂とアクリレート系光硬化性樹脂を混合した、いわゆるハイブリッド型光硬化性樹脂組成物の例としては、特開昭62-235318号公報、特開昭61-192724号公報、特開平2-289611号公報、特開平2-70774号公報、特開昭62-129365号公報、特開平2-20508号

公報、特開昭64-70516号公報、特開昭58-111863号公報、特開平4-261489号公報、特開昭64-20217号公報、特開平2-28261号公報、U.S.P 5086086号公報、U.S.P 4849320号公報、特公昭63-32809号公報、特公平3-26682号公報、特公昭63-54299号公報、特公平2-2897号公報が挙げられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のハイブリッド型光硬化性樹脂組成物では、エポキシ樹脂とアクリル樹脂との混合比を変化させると混合比に伴って連続的にその特性が変化し、両方の利点を併せ持った組成物を得る事は困難であり、特にハードコート用樹脂としては十分な物性をもつ組成物が見い出せていなかった。

【0005】つまり、ハイブリッド型光硬化性樹脂組成物の中で、 100μ のプラスチックフィルムに 5μ 厚に塗工処理した場合、表面硬度が鉛筆硬度で4H（以下、本明細書では、表面硬度を鉛筆硬度で表す。）以上かつカール度が30%以下であり、塗布膜厚 3μ の硬化速度が塗布膜厚 10μ の硬化速度の $1/2$ 以上であり、 $10\mu \sim 50\mu$ 厚に塗工処理した場合に塗膜の割れが生じない光硬化性ハードコート組成物は見い出せなかった。

【0006】

【課題を解決する為の手段】本発明者らは、上記のような従来のハイブリッド型光硬化性樹脂の問題点を解決し、ハードコート用樹脂として好適な物性を有する組成物を見いだすべく鋭意検討した結果、本発明に到達するに至った。

【0007】本発明は、特定のアクリル樹脂とエポキシ樹脂とを選択しあつ特定の配合割合で混合した時のみ、上記問題点を解決できる事を見いだしたものである。

【0008】すなわち、本発明は、必須の構成として、

(A) 成分：1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上含有する1種または2種以上のラジカル重合性化合物

(B) 成分：1分子内にエポキシ基を1～5個含有する1種または2種以上のカチオン重合性化合物

(C) 成分：感光性カチオン重合開始剤

(D) 成分：芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤

を含有し、(A)成分と(B)成分との重量比が95/5～60/40である光硬化性ハードコート組成物、及びその組成物を塗工処理した物品に関する。

【0009】本発明の1分子中にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上含有するラジカル重合性化合物(A)とは、感光性ラジカル重合開始剤の存在下、活性エネルギー線の照射により高分子化または架橋反応するラジカル重合性化合物であり、例えばアクリレート化合物、メタクリレート化合物、アリルウレタン化合物、不飽和ポリエステル化合物であって、その分子構造中にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上

有するものである。これらの化合物を、1種または2種以上併用してもよい。ラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合が2個以下の化合物では、樹脂強度、硬化速度等の点から不適当である。

【0010】このような化合物のなかでも、アクリレート化合物及びメタクリレート化合物は好ましいものであり、例えば、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレートが挙げられる。特に好ましいものは、1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上有するポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、及びウレタン(メタ)アクリレートである。

【0011】1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上有するポリエステル(メタ)アクリレートとして好ましいものは、1分子中に少なくとも3個以上の水酸基を含有する脂肪族または芳香族多価アルコール及び、該多価アルコールのアルキレンオキシド付加物またはε-カプロラクトン付加物とアクリル酸またはメタクリル酸とのエステル化反応物、及び水酸基含有ポリエステルとアクリル酸とを反応させて得られるポリエステル(メタ)アクリレートである。

【0012】ここで使用する1分子中に少なくとも3個以上の水酸基を含有する脂肪族または芳香族多価アルコール及び、該多価アルコールのアルキレンオキシド付加物またはε-カプロラクトン付加物とは、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール等の多価アルコール及び、そのアルキレンオキシド付加物またはε-カプロラクトン付加物である。

【0013】水酸基含有ポリエステルとは、1種又は2種以上の多価アルコール及びそのアルキレンオキシド付加物またはε-カプロラクトン付加物と、1種又は2種以上の多塩基酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有ポリエステルであって、多価アルコールとしては、例えば1,3-ブantanジオール、1,4-ブantanジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオベンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジベンタエリスリトールが挙げられる。多塩基酸としては、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸が挙げられる。

【0014】特に好ましいポリエステル(メタ)アクリレートを例示すると、グリセリントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加グリセリントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加グリセリントリ(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン付加グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ト

リメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノエトキシレートトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートトリ(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートトリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ジベンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加ジベンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジベンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールモノラウリレートペンタ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ジベンタエリスリトールモノラウリレートペンタ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加ジベンタエリスリトールモノラウリレートペンタ(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジベンタエリスリトールモノラウリレートペンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールトリメタアクリレートトリアクリレート、ジベンタエリスリトールジメタアクリレートテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールモノメタアクリレートペンタアクリレート、ジベンタエリスリトールテトラメタアクリレートジアクリレート、ジベンタエリスリトールペンタメタアクリレートモノアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールとトリメリット酸とをモル比3:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと(メタ)アクリル酸3モルとの反応によって得られる3官能(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンとアジピン酸とをモル比2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンとテレフタル酸とをモル比2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと(メタ)アクリル酸10モルとの反応によって得られる10官能(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンとテレフタル酸とポリエチレングリコール(分子量400)とをモル比2:2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと(メタ)アクリル酸4モルとの反応によって得られる4官能(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールとアジピン酸とポリプロピレングリコール(分子量600)とをモル比2:2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと(メタ)アクリル酸6モルとの反応によって得られる6官能(メタ)アクリレートが挙げられる。

クリル酸4モルとの反応によって得られる4官能(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールとテレフタル酸とをモル比2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと(メタ)アクリル酸6モルとの反応によって得られる6官能(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールとテレフタル酸とをモル比2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと(メタ)アクリル酸10モルとの反応によって得られる10官能(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンとテレフタル酸とポリエチレングリコール(分子量400)とをモル比2:2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと(メタ)アクリル酸4モルとの反応によって得られる4官能(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールとアジピン酸とポリプロピレングリコール(分子量600)とをモル比2:2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと(メタ)アクリル酸6モルとの反応によって得られる6官能(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0015】1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上有するエポキシ(メタ)アクリレートで好ましいものは、3官能以上の芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られる(メタ)アクリレート、2官能以上の芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等と多塩基酸と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られる(メタ)アクリレート、及び2官能以上の芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等とフェノール類と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られる(メタ)アクリレートである。これらのエポキシ(メタ)アクリレートのうち特に好ましいものは、ノボラックタイプエポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、及び1分子中に少なくとも3個以上の水酸基を含有する脂肪族または芳香族多価アルコール及び、該多価アルコールのアルキレンオキシド付加物または ϵ -カプロラクトン付加物のグリシジルエーテルと、アクリル酸またはメタクリル酸との反応物である。これらのエポキシ(メタ)アクリレートは、分子内の全てのエポキシ基を(メタ)アクリル化しても、あるいは一部エポキシ基が残っていても良い。

【0016】好ましいエポキシ(メタ)アクリレートを例示すると、フェノールノボラックエポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、 α -クレゾールノボラックエポキシ樹脂の(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルのテトラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテルのヘキサ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルのトリ

(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテルのペンタ (メタ) アクリレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテルのテトラ (メタ) アクリレート、フェノールノボラックエポキシ樹脂とアジピン酸と (メタ) アクリル酸との反応物、 α -クレゾールノボラックエポキシ樹脂とテレフタル酸と (メタ) アクリル酸との反応物、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリメリット酸と (メタ) アクリル酸との反応物、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルとハイドロキノンと (メタ) アクリル酸との反応物、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテルと p -ノニルフェノールと (メタ) アクリル酸との反応物が挙げられる。

【0017】1分子中にラジカル重合可能な炭素一炭素重結合を3個以上有するウレタン (メタ) アクリレートとして好ましいものは、1種又は2種以上の水酸基含有ポリエステルや、水酸基含有ポリエーテル、ポリビニルアルコール等の分子中に水酸基を含有する物質と、水酸基含有アクリル酸エステルと、イソシアネート類とを反応させて得られる多価ウレタン (メタ) アクリレートや、水酸基含有アクリル酸エステルとイソシアネート類を反応させて得られるアクリレートである。

【0018】ここで使用する水酸基含有ポリエステルは、前記ポリエステル (メタ) アクリレートに使用するものと同様のものを使用できる。

【0019】水酸基含有ポリエーテルとして好ましいものは、多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイド及び/または ϵ -カプロラクトンを付加することによって得られる水酸基含有ポリエーテルであって、多価アルコールとしては、前記水酸基含有ポリエステルに使用できるものと同じものである。

【0020】水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルとして好ましいものは、多価アルコール及びそのアルキレンオキシド付加物または ϵ -カプロラクトン付加物と、アクリル酸またはメタクリル酸とのエステル化反応物であり、多価アルコール中の水酸基の当量が (メタ) アクリル酸の当量に比較して少なくとも1以上過剰でなければならない。使用する多価アルコールとしては、上記水酸基含有ポリエステルの場合と同じものを使用できる。

【0021】好ましい水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルは、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、1-メチル-2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加グリセリンジ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加グリセリンジ (メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加グリセリンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、 ϵ

10

20

30

40

50

-カプロラクトン付加トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ (メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールベンタ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールベンタ (メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールベンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールジメタアクリレートトリアクリレート、ジペンタエリスリトールモノメタアクリレートテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタアクリレートモノアクリレートが挙げられる。

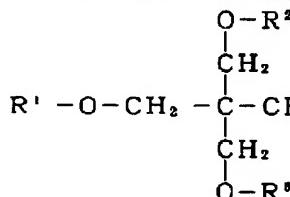
【0022】イソシアネート類としては、分子中に少なくとも1個以上のイソシアネート基を持つ化合物ならば使用可能であるが、トリエンジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリエンジイソシアネート、水添4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の2価のイソシアネート類およびそれらの2量体または3量体が好ましい。好ましいウレタン (メタ) アクリレートを例示すると、ポリビニルアルコールとトリエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートとを反応して得られるウレタンアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートとトリエンジイソシアネートとをモル比2:1でウレタン化反応する事によって得られる6官能ウレタンアクリレート、1, 6-ヘキサンジオ

ールとトリメリット酸とをモル比3:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルとトリレンジイソシアネート3モルと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート3モルとの反応によって得られる3官能(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンとアジピン酸とをモル比2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルとヘキサメチレンジイソシアネート4モルと1-メチル-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート4モルとの反応によって得られる4官能(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールとテレフタル酸とをモル比2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルとイソホロンジイソシアネート6モルとグリセリンジ(メタ)アクリレート6モルとの反応によって得られる6官能(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールとテレフタル酸とモル比2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート10モルとエチレンオキシド付加グリセリンジ(メタ)アクリレート10モルとの反応によって得られる10官能(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンとテレフタル酸とポリエチレンギコール(分子量400)とをモル比2:2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと水添トリレンジイソシアネート4モルとプロピレンオキシド付加グリセリンジ(メタ)アクリレート4モルとの反応によって得られる4官能(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールとアジピン酸とポリプロピレンギコール(分子量600)とをモル比2:2:1でエステル化反応する事によって得られた水酸基含有ポリエステル1モルと水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート6モルとε-カプロラクトン付加グリセリンジ(メタ)アクリレート6モルとの反応によって得られる6官能(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド5モル付加1,3-ブantanジオールと2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートとモル比1:2:2で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド10モル付加1,4-ブantanジオールとキシリレンジイソシアネートとエチレンオキサイド付加トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートとモル比1:2:2で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド5モル付加1,6-ヘキサンジオールとトリレンジイソシアネートの2量体とプロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートとモル比1:2:2で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド10モル付加ネオペンチルグリコールとトリレンジイソシアネートの3量体とε-カプロラクトン付加トリメチロールブ

ロパンジ(メタ)アクリレートとモル比1:2:4で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ポリエチレンギコール(分子量400)とイソホロンジイソシアネートの2量体とペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとモル比1:2:2で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ポリプロピレンギコール(分子量600)とイソホロンジイソシアネートの3量体とエチレンオキシド付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとモル比1:2:4で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ポリプロピレンギコール(分子量600)とイソホロンジイソシアネートの3量体とエチレンオキシド付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとモル比1:3:3で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン10モル付加グリセリンと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの3量体とε-カプロラクトン付加ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとモル比1:3:6で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン10モル付加ペンタエリスリトールと水添トリレンジイソシアネートの2量体とペンタエリスリトールモノエトキシレートジ(メタ)アクリレートとモル比1:3:3で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン10モル付加ジペンタエリスリトールと水添トリレンジイソシアネートの3量体とエチレンオキシド付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ(メタ)アクリレートとモル比1:6:12で反応して得られるポリエーテルウレタン(メタ)アクリレート、ポリビニルアルコールとイソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、トリレンジイソシアネートとプロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ(メタ)アクリレートとモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、ヘキサメチレンジイソシアネートとε-カプロラクトン付加ペンタエリスリトールモノエトキシレートジ(メタ)アクリレートとモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、イソホロンジイソシアネートとジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートとモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとエチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートとモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、水添トリレンジイソシアネートとプロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートとモル比1:2で反応して得られるウレタン(メタ)アクリレート、水添4,4'-ジフェニル

11

メタンジイソシアネートとε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールベンタ（メタ）アクリレートとをモル比1：2で反応して得られるウレタン（メタ）アクリレート、リジンジイソシアネートメチルエステルとジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ（メタ）アクリレートとをモル比1：2で反応して得られるウレタン（メタ）アクリレート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとエチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ（メタ）アクリレートとをモル比1：2で反応して得られるウレタン（メタ）アクリレート、キシリレンジイソシアネートとプロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ（メタ）アクリレートとをモル比1：2で反応して得られるウレタン（メタ）アクリレート、トリレンジイソシアネートの2量体とε-カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールモノラウリレートテトラ（メタ）アクリレートとをモル比1：2で反応して*



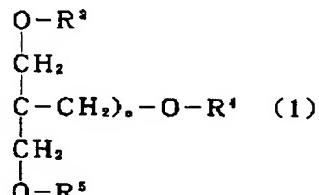
【0025】〔式中、 $R^1 \sim R^6$ は、水素原子、 $-CO-$
 $-CH=CH_2$ 、 $-CO-R^7$ （但し、 R^7 は炭素数1
 ~ 20 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基）、 $- (CO- (CH_2)_n)_k -CO-CH=CH_2$ （但し、 k 、 m は
 $1 \sim 5$ の整数）、から選択される基で、少なくとも3個
 $-CO-CH_2=CH_2$ 、 n は0～5の整数である。 $R^1 \sim R^6$ は同一でも異なってもよく、 n が2以上の場
 $合$ 、 R^4 、 R^5 は各々独立で、同一でも異なってもよ
 i 。〕

*得られるウレタン（メタ）アクリレート、トリレンジイソシアネートの3量体とジペンタエリスリトールジメタアクリレートトリアクリレートとをモル比1：3で反応して得られるウレタン（メタ）アクリレート、イソホロンジイソシアネートの2量体とジペンタエリスリトールモノメタアクリレートテトラアクリレートとをモル比1：2で反応して得られるウレタン（メタ）アクリレート、イソホロンジイソシアネートの3量体とジペンタエリスリトールテトラメタアクリレートモノアクリレートとをモル比1：3で反応して得られるウレタン（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0023】これら(A)成分として用いられる上記の化合物の中でも、特に下記の一般式(1)で表される化合物が好ましい。

[0024]

【化3】



39 ロラクトン付加ジペンタエリスリトールモノエトキシレートモノヒドロキシテトラアクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールジエトキシレートモノヒドロキシトリアクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールジラウリルオキシレートモノヒドロキシトリアクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールジステアリルオキシレートモノヒドロキシトリアクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノエトキシレートペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールジエトキシレートテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジラウリルオキシレートテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジステアリルオキシレートテトラアクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールモノエトキシレートペンタアクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールジエトキシレートテトラアクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールジラウリルオキシレートテトラアクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールジステアリルオキシレートテトラアクリレートが挙げられる。

【0026】本発明の1分子内にエポキシ基を1～5個含有するカチオン重合性化合物(B)とは、感光性カチオン重合開始剤の存在下、活性エネルギー線照射により高分子化または架橋反応するエポキシ基を有するカチオン重合性化合物のことである。エポキシ基が6つ以上の

化合物では、実用的ではなく、また樹脂の物性の面からも不適当である。

【0027】かかるカチオン重合性化合物としては、①脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又は、シクロヘキセン、シクロペンテン環含有化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化する事によって得られるシクロヘキセンオキサイド、又はシクロペンテンオキサイド含有化合物のような脂環族エポキシ樹脂、②脂肪族あるいは芳香族1価アルコール、フェノール類又はそれらのアルキレンオキサイド付加体、カプロラクトン付加体等の誘導体と、エピクロロヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル、あるいは分子内に1個のシクロヘキセン、シクロペンテン環を含有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化する事によって得られるモノシクロヘキセンオキサイド、又はモノシクロペンテンオキサイド含有化合物のようなモノ脂環族エポキシ樹脂、及び脂肪族長鎖一塩基酸のモノグリシジルエステル、③分子内にシクロヘキセン環及びアルキレン基を含有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化する等の方法によって得られる化合物、④脂肪族多価アルコール、又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどの脂肪族エポキシ樹脂、⑤ビスフェノールA、ビスフェノールFや水添ビスフェノールA等のビスフェノール類、又はそれらのアルキレンオキサイド付加体、カプロラクトン付加体等の誘導体と、エピクロロヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル、及びノボラックエポキシ樹脂等でありビスフェノール類から誘導されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、⑥植物油等のエポキシ化物等が挙げられる。

【0028】①の脂環族エポキシ樹脂を例示すれば、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロー-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)等が挙げられる。

【0029】②のモノ脂環族エポキシ樹脂および脂肪族長鎖一塩基酸のモノグリシジルエステルを例示すれば、炭素数12~13モノアルコールのグリシジルエーテル、イソブロビルアルコールのモノグリシジルエーテ

ル、デカノールのモノグリシジルエーテル、フェノールのモノグリシジルエーテル、エチレンオキサイド2モル付加フェノールモノグリシジルエーテル、エチレンオキサイド4モル付加フェノールモノグリシジルエーテル、ε-カプロラクト2モル付加フェノールモノグリシジルエーテル、ノニルフェノールのモノグリシジルエーテル、エチレンオキサイド2モル付加ノニルフェノールモノグリシジルエーテル、エチレンオキサイド4モル付加ノニルフェノールモノグリシジルエーテル、ε-カプロラクト2モル付加ノニルフェノールモノグリシジルエーテル、ε-カプロラクト4モル付加ノニルフェノールモノグリシジルエーテル、2-エチルヘキシカルビトールモノグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサンモノオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール又はこれらにアルキレンオキサイドを付加する事により得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル等が挙げられる。

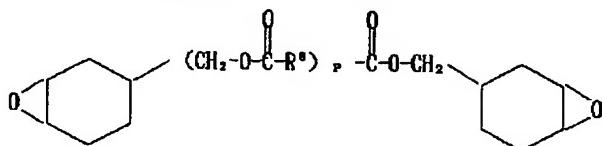
【0030】③の例としては、ビニルシクロヘキサンジオキシド、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリシジル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等が挙げられる。

【0031】④の脂肪族エポキシ樹脂を例示すれば、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリブロビレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロビレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイドを付加する事によって得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖2塩基酸のジグリシジルエステル等が挙げられる。

【0032】⑤のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を例示すれば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、エチレンオキサイド1モル付加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレンオキサイド2モル付加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、プロビレンオキサイド4モル付加ビスフェノールFジグリシジルエーテル、エチレンオキサイド2モル付加水添ビスフェノ-

15

ルAジグリシジルエーテル、プロピレンオキサイド4モル付加水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレンオキサイド2モル付加水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、プロピレンオキサイド4モル付加水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、 ϵ -カプロラクトン2モル付加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、 ϵ -カプロラクトン2モル付加ビスフェノールFジグリシジルエーテル、 ϵ -カプロラクトン2モル付加水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、 ϵ -カブロラクトン2モル付加水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、フェノールノボラックエポキシ樹脂、オル*



10

*ソクレゾールノボラックエポキシ樹脂等が挙げられる。
【0033】⑥の植物油等のエポキシ化物を例示すれば、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

【0034】これら(B)成分として用いられる上記の化合物の中でも、特に下記の一般式(2)で表される化合物が好ましい。

【0035】

【化4】

16

(2)

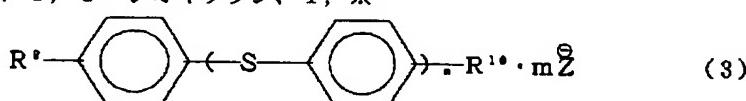
※3、6-トリオキサンシクロオクタンのような環状アセタール化合物、 β -ブロピオラクトン、 ϵ -カプロラクトンのような環状ラクトン化合物、エチレンスルフィ

20 ド、チオエピクロロヒドリンのようなチラン化合物、1,3-プロピンスルフィド、3,3-ジメチルチエタンのようなチエタン化合物、エチレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、3,4-ジヒドロビラン-2-メチル(3,4-ジヒドロビラン-2-カルボキシレート)、トリエチレングリコールジビニルエーテルのようなビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエスチル化合物、ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンのようなエチレン性不飽和化合物及び上記化合物の誘導体等が挙げられる。

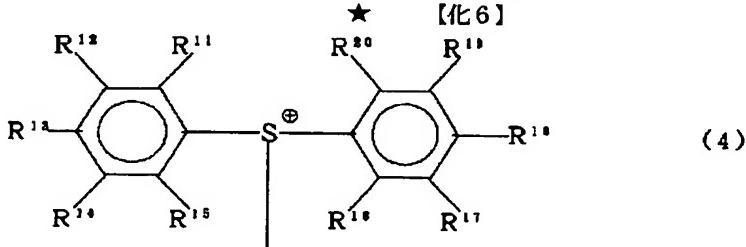
30 【0039】本発明の感光性カチオン重合開始剤(C)とは、活性エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出させる事が可能な化合物のことである。好ましいものとしては、一般式(3)で表される。

【0040】

【化5】



【0041】但し、式中R⁹は、下記一般式(4)で表されるスルホニオ基



★【0042】

【化6】

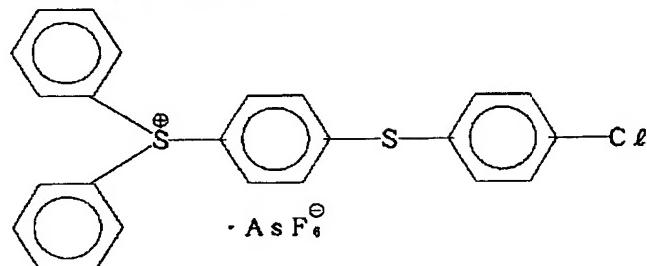
(4)

【0043】であり、R¹¹～R²⁰は、それぞれ水素原

50 子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、水素原子

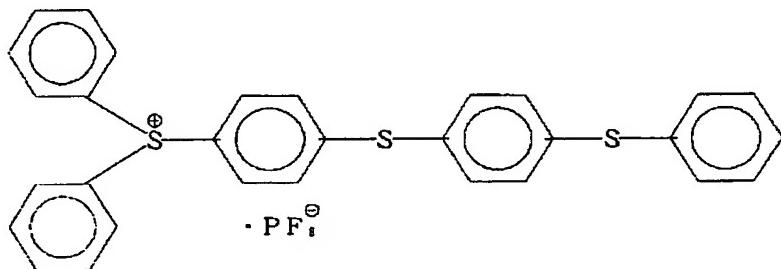
17

が水酸基で置換されていてもよいC₁～C₁₈の脂肪族基、-OCH₂-CH₂O-で表される基を含むC₃～C₁₉の脂肪族基、C₆～C₁₈の置換又は非置換のフェニル基、フェノキシ基、又はチオフェニル基のいずれかから選択され、R¹¹～R²⁰のうち少なくとも5つ以上が水素原子である。R¹⁰は上記一般式(4)で表される基、または水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、C₁～C₁₈の脂肪族基、C₆～C₁₈の置換又は非置換のフェニル基、フェノキシ基、又はチオフェニル基であり、n=1～3、m=1～2なる数である。Zは、M¹⁰Q_LまたはMQ_{L-1}OHで示され、MはB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coのいずれかである。Qはハロゲン原子であり、Lは4～6の整数である。一般*



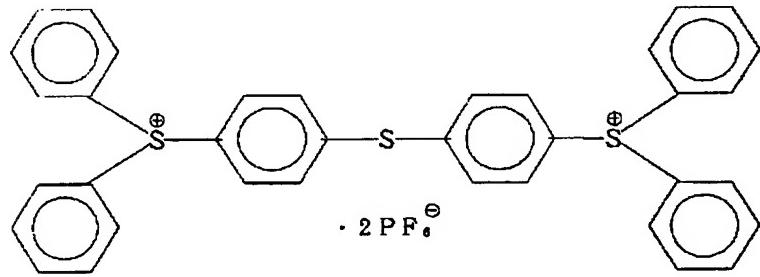
【0046】

※ ※ 【化9】



【0047】

★ ★ 【化10】



【0048】

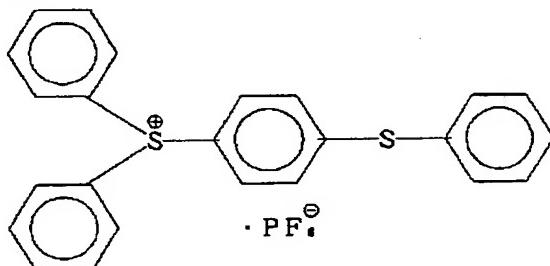
【化11】

18

*式(3)で表される感光性カチオン重合開始剤(C)の具体例としては、次のようなものが挙げられる。

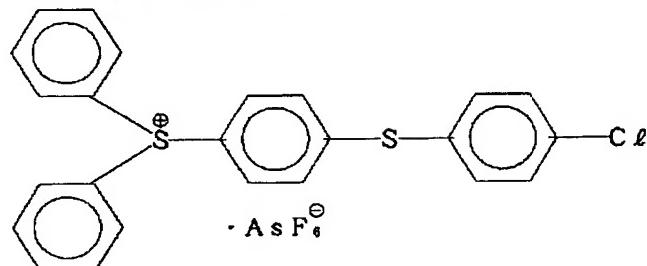
【0044】

【化7】

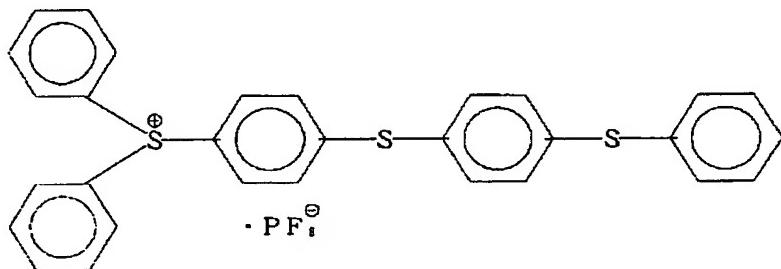


【0045】

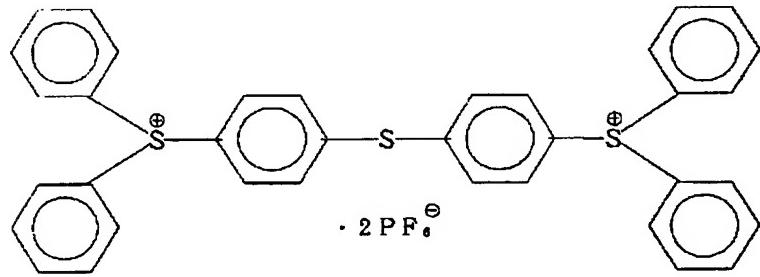
【化8】



※ ※ 【化9】

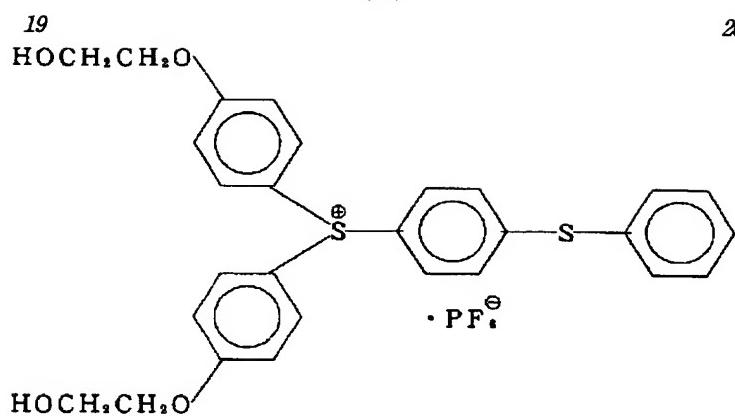


★ ★ 【化10】



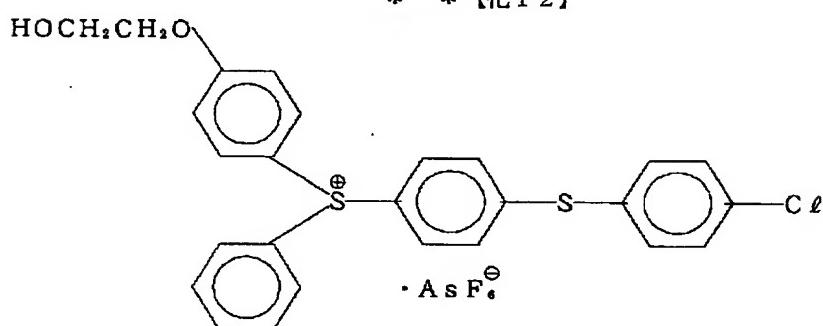
【化11】

(11)



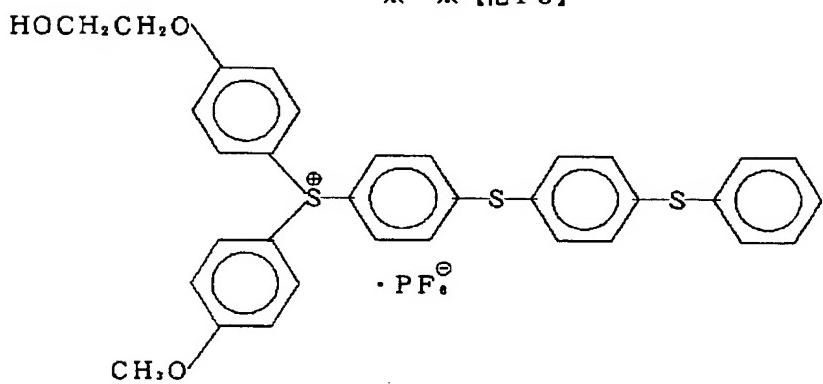
【0049】

* * 【化12】



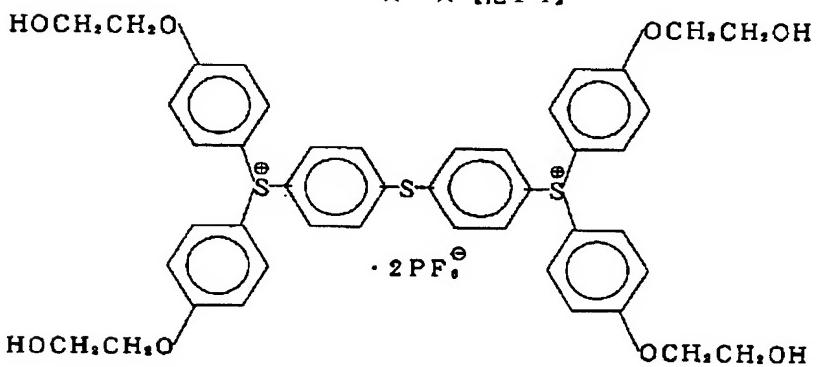
【0050】

※ ※ 【化13】



【0051】

★ ★ 【化14】

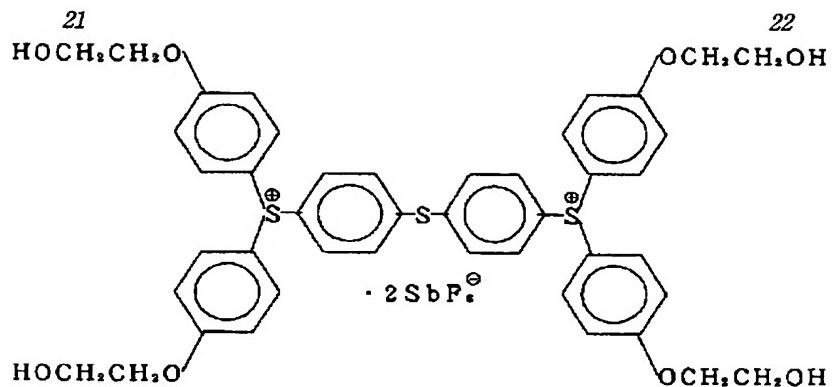


【0052】

【化15】

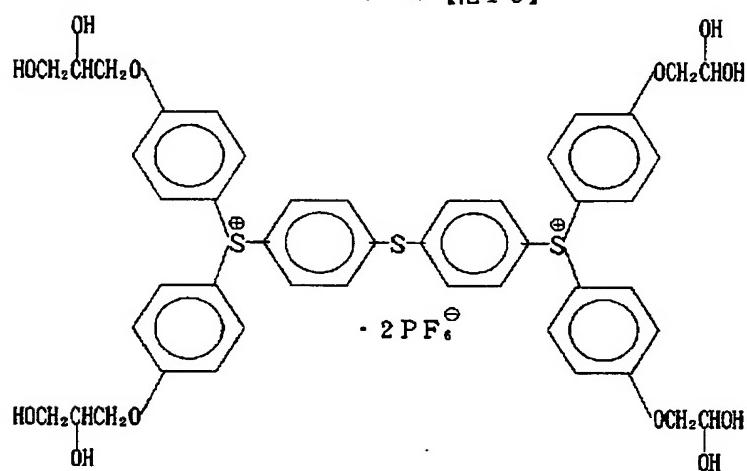
(12)

特開平8-73771



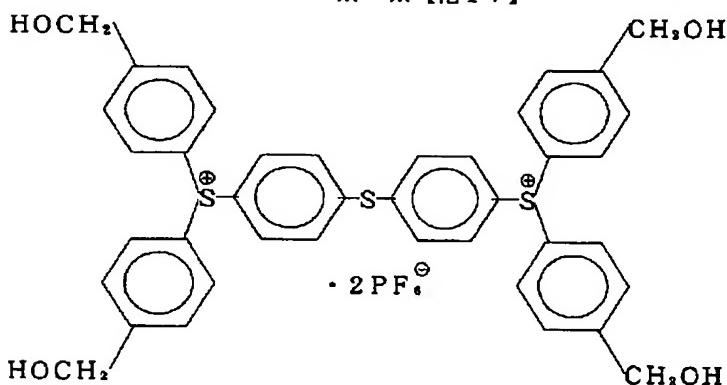
【0053】

* * 【化16】



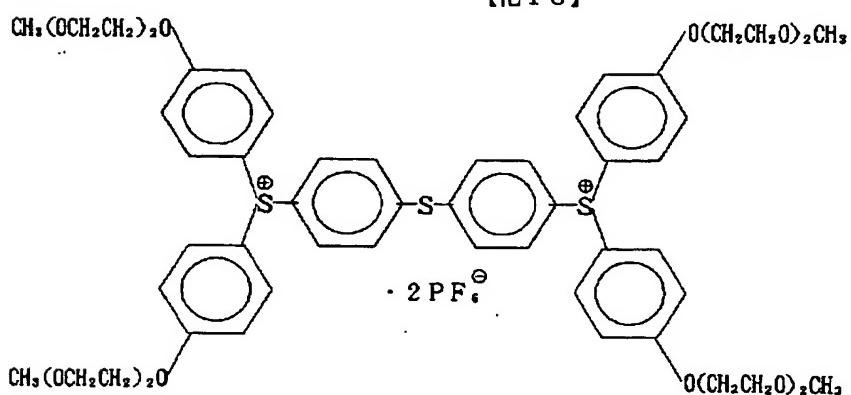
【0054】

* * 【化17】



【0055】

【化18】



【0056】本発明の感光性カチオン重合開始剤は、望ましい置換基を有する出発原料を用い、公知のスルホニウム塩の生成反応を利用する方法、相当する置換または非置換のスルホニウム塩をあらかじめ合成し、その後置換基を変換、導入する方法等の方法により合成することができる。具体的には、特開昭61-190524や特開昭56-55420等に示される方法によって得ることができる。

【0057】また、感光性カチオン重合開始剤としては、一般式(3)以外のエネルギー線感受性カチオン重合開始剤、例えばアルミニウム錯体、鉄アレン錯体等を使用することができる。

【0058】これらの感光性カチオン重合開始剤は、1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。

【0059】芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤(D)とは、活性エネルギー線照射によりラジカル重合を開始させる物質を放出する事が可能な化合物のことであり、アセトフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物等が好ましい。

【0060】アセトフェノン系化合物としては、例えば、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトン、p-tert.-ブチルジクロロアセトフェノン、p-tert.-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン等が挙げられる。

【0061】ベンジル系化合物としては、例えば、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- β -メトキシエチルアセタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。

【0062】ベンゾインエーテル系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン- γ -プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。

【0063】ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーズケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン等が挙げられる。チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

【0064】このような芳香族ケトン類からなる感光性

ラジカル重合開始剤の中でも、アセトフェノン系化合物及びベンジル系化合物が、硬化特性、保存安定性、臭気等の面で特に好ましい。

【0065】これらの芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤は、1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用する事ができる。

【0066】本発明の1分子内にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を3個以上有するラジカル重合性化合物および1分子内にエポキシ基を1~5個含有するカチオン重合性化合物は、1種あるいは2種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用する事ができる。

【0067】本発明の光硬化性ハードコート組成物においては、(A)成分と(B)成分の混合割合は、重量比で95/5~60/40でなければならない。好ましくは重量比で90/10~65/35の範囲であり、特に好ましくは重量比で85/15~70/30の範囲である。(A)成分、(B)成分をそれぞれ2種以上の化合物を併用する場合は、各々の化合物の合計量の比が、上記の様な範囲でなければならない。(A)成分と(B)成分の混合物において、(A)成分の含有量が95重量%より大きい場合は、体積収縮が非常に大きくなりカール度が30%以上となり、また(A)成分が60重量%より小さい場合は、表面硬度が十分でなく、ハードコート組成物としては不十分な物性のものとなる。

【0068】さらに、本発明の光硬化性ハードコート組成物においては、(A)成分のうち、50重量%以上が一般式(1)で表される1種または2種以上の化合物であり、(B)成分のうち、50重量%以上が一般式(2)で表される1種または2種以上の化合物であることが好ましい。一般式(1)および(2)で表される化合物をそれぞれ2種以上併用する場合は、各々の化合物の合計量の比が、上記の様な範囲であることが好ましい。一般式(1)および(2)で表される化合物を必須の構成成分とすることにより、より良質な物性の光硬化性ハードコート組成物が得られる。

【0069】また、本発明の光硬化性ハードコート組成物においては、(C)成分たる感光性カチオン重合開始剤の含有量は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して、0.1~1.0重量部であり、好ましくは0.3~8重量部、さらに好ましくは0.5~5重量部である。同じく、(D)成分たる感光性ラジカル重合開始剤の含有量は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して、0.5~2.0重量部であり、好ましくは1.0~1.5重量部、さらに好ましくは3.0~1.0重量部の範囲である。感光性カチオン重合開始剤および感光性ラジカル重合開始剤をそれぞれ2種以上併用する場合は、各々の合計量の比が、上記の様な範囲であることが好ましい。(C)成分および(D)成分の含有量を上記の範囲にて用いた場合は、より良質な物性の光硬化性ハードコート組成物が得られる。

【0070】また、本発明の光硬化性ハードコート組成物において用いられる(A)成分は、(A)成分のみで硬化させた場合、その硬化物の表面硬度が4H以上で、かつ、重合反応による体積収縮が5%以上であることが好ましい。同様に、本発明の光硬化性ハードコート組成物において用いられる(B)成分は、(B)成分のみで硬化させた場合、その硬化物の表面硬度が4H未満で、かつ、重合反応による体積収縮が5%未満であることが好ましい。

【0071】上記の条件を満たす成分(A)、(B)を必須の構成成分とする光硬化性ハードコート組成物は、
10 100μのプラスチックフィルムに塗工処理した場合、表面硬度が4H以上でカール度30%以下で、塗布膜厚3μの硬化速度が塗布膜厚10μの硬化速度の1/2以上であり、10~50μ厚に塗工処理した場合に塗膜の割れが生じない、といった物性を有する優れた光硬化性ハードコート組成物である。

【0072】本発明の光硬化性ハードコート組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて熱感受性カチオン重合開始剤、着色剤(顔料、染料等)、各種樹脂添加剤(消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤等)、充填剤(シリカ、ガラス粉、セラミックス粉、金属粉等)、改質用樹脂などを適量配合して使用することができる。熱感受性カチオン重合開始剤としては、例えば、特開昭57-49613号公報、特開昭58-37004号公報記載の脂肪族オニウム塩類が挙げられる。

【0073】本発明の光硬化性ハードコート組成物の粘度としては、好ましくは25℃で4000cps以下、更に好ましくは2000cps以下のものである。粘度が25℃で4000cpsを超えると塗布性が悪くなる。表面張力としては好ましくは25℃で40dyn/cm以下、さらに好ましくは30dyn/cm以下のものである。表面張力が25℃で40dyn/cmを超えると塗布性と表面硬度が悪くなる。硬化収縮率としては、好ましくは5%以下、更に好ましくは3%以下のものである。硬化収縮率が5%を超えるとカール度が30%を超える。

【0074】本発明の光硬化性ハードコート組成物は、MEK、アセトン、イソプロピルアルコール、エタノール、トルエン、キシレン、酢酸エチル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロビレングリコールモノメチルエーテル等の有機溶剤で希釈する事もできる。

【0075】本発明の光硬化性ハードコート組成物は、紫外線、電子線、X線、放射線、あるいは高周波等を照射する事によって硬化するものである。これらのうちでも1800~5000Åの波長を有する紫外線が好ましく、その光源としては、紫外線レーザー、水銀ランプ、キセノンランプ、ナトリウムランプ、アルカリ金属ランプ、メタルハライドランプ等が使用できる。特に好まし

い光源としては水銀ランプ及びメタルハライドランプである。

【0076】本発明の光硬化性ハードコート組成物は、硬化時に該樹脂組成物を30~100℃程度に加熱することにより、架橋硬化反応を効果的に促進することもできるし、紫外線を照射後に40~100℃の温度に加熱処理または水銀ランプなどでUV照射処理することで、更に良好な特性を得る事ができる。

【0077】本発明の光硬化性ハードコート組成物は、シート状、フィルム状、ロッド状および各種射出成型品等に塗工処理して使用できる。被塗布物の材質としては、PET、アクリル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、AS、ABS、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアリレート、TAC、セルロースアセテートブチレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリ塩化ビニル、アモルファスポリオレフィン、エポキシ樹脂が挙げられる。本発明の塗布方法としては、刷毛塗り、流し塗り、スプレー塗布、回転塗布、浸漬塗布等が挙げられる。本発明は、被塗布物にそのまま塗工することもできるし、被塗布物を洗浄、エッティング、コロナ放電処理、活性エネルギー線処理、染色、印刷等の前処理を施した後に塗工する事も可能である。本発明の具体的用途としては、例えばパソコン用材料(ペン入力パソコン、タッチパネル、ディスプレイカバー)、家電製品(テレビ、ラジカセ、ステレオ、コンピュータゲーム機のケースやディスプレイ等)、自動車用材料(ヘッドライト、グレージング、計器類のカバー)、光ディスク、光学用レンズ(カメラ、ビデオカメラ、虫メガネ)、メガネレンズ(矯正用、サングラス、ファッショングラス)、スポーツ用品(スキー板、テニスラケット)、有機板ガラス、看板、交通標識、ネームプレート、装飾用ケース、時計用レンズ、化粧品容器、住宅部材、転写箔、転写フィルム、ドライフィルムレジスト、反射鏡等が挙げられる。

【0078】本発明は、上記合成樹脂材料以外(例えばアルミニウム等)に適用してもかまわない。例えば自動車のアルミホイールにも適用できる。

【0079】

【実施例】実施例によって本発明の代表的な例について更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって制約されるものではない。

【0080】単独硬化物の物性

(A)成分の単独硬化物の物性を表1に、(B)成分の単独硬化物の物性を表2に、2官能以下のアクリレートの単独硬化物の物性を表3に示す。

【0081】

【表1】

成分 A	官能基数	硬化収縮率%	鉛筆硬度
トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)	3	7. 0	4 H
ペンタエリスリトールテトラアクリレート(PETA)	4	7. 5	5 H
ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート(DPPA)	5	8. 0	5 H
ϵ -カブロラクトン 付加 DPPA	5	6. 5	4 H
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)	6	10. 0	6 H
プロピレンオキシド 付加 DPHA	6	8. 0	4 H
ϵ -カブロラクトン 付加 DPHA	6	7. 5	4 H
ジペンタエリスリトールジエトキシレートモノヒドロキシトリアクリレート	3	6. 5	4 H
フェノールノボラックエポキシアクリレート	4	7. 0	5 H
ソルビトールテトラグリジルエーテルのアクリレート	4	8. 0	5 H
ウレタンアクリレート 1	6	8. 0	6 H
ウレタンアクリレート 2 *1	10	12. 0	8 H

*1: ウレタンアクリレートの官能基数は平均値。
(成分 A : 1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン = 100 : 4)

【0082】

* * 【表2】

成分 B	官能基数	硬化収縮率%	鉛筆硬度
エポキシ樹脂 1	2	3. 0	2 H
エポキシ樹脂 2	2	2. 5	H
ビスフェノール A ジグリジルエーテル	2	2. 0	2 H
フェノールノボラックエポキシ樹脂 *2	4	3. 5	2 H
トリメチロールプロパントリグリジルエーテル	3	3. 0	2 H

*2: フェノールノボラックエポキシ樹脂の官能基数は平均値。
(成分 B : カチオン開始剤 1 = 100 : 4)

【0083】

※ ※ 【表3】

2 官能以下のアクリレート	官能基数	硬化収縮率%	鉛筆硬度
ビスフェノール A ジグリジルエーテル の ジアクリレート	2	5. 5	2 H
ジペンタエリスリトールテトラヒドロキシジアクリレート	2	4. 5	H
トリメチロールプロパンモノヒドロキシジアクリレート	2	5. 0	2 H
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート	2	4. 0	H

(2 官能以下のアクリレート : 1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン = 100 : 4)

【0084】実施例及び比較例

成分 (A) ~ (D) を、この順番でビーカーに精秤し、攪拌機を用いて10分間攪拌し、実施例のサンプル 1 ~ 24を得た。また、同様にして比較例のサンプル 1 ~ 12 得

た。各サンプルの配合は表4~6に示した。更に、以下に示す測定方法による測定項目の結果を表4~6に示す。

50 【0085】測定方法

- ①粘度：J I S K 1 5 5 7に準拠し、E型粘度計で測定した。
- ②表面張力：平衡式エレクトロ表面張力計（協和科学製）を用いて25℃にて測定した。
- ③硬化収縮率：液状の比重(d₁)と、硬化物の比重(d_s)を測定し、下記式にて硬化収縮率を算出した。

【0086】

【数1】

$$\text{硬化収縮率 (\%)} = \frac{d_s - d_1}{d_s} \times 100$$

【0087】④紫外線照射条件：高圧水銀灯（入力80W/cm）1灯をコンベアの走行方向に直角に設置した硬化試験用装置（ランプとコンベア間の距離10cm）で硬化した。

⑤表面硬度：J I S K 5 4 0 0に準拠し、鉛筆硬度を測定した。

⑥カール度：横×縦×厚さ=60mm×100mm×100 μのP

E T フィルムに、本発明の組成物及び比較例の組成物を厚さ5 μにリバースロールコーテーにて塗布し、UV照射して試験片を作成した。硬化前の試験片は平面であるが、硬化後の試験片は硬化収縮のために図1のように変形する。hを測定し、カール度とした。

⑦硬化速度比：⑥と同様のフィルムに3 μ、10 μに塗布し、それぞれタックフリーとなる最大のライン速度を測定し硬化速度とした。硬化速度比は下式にて計算した。

10 硬化速度比 = 膜厚3 μの硬化速度／膜厚10 μの硬化速度

⑧割れ：⑥と同様のフィルムに、本発明の組成物及び比較例の組成物を厚さ50 μに塗布しUV照射して試験片を作成した。目視で割れの有無を判定した。

【0088】

【表4】

成 分	サンプル N.o.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	トリメチロ-ホカボントアクリレート(TMPTA)	70									70		
	ベンタエリスリトートレトラアクリレート(PETA)		70									70	
	ジベンタエリスリトートレキサクリレート(DPHA)			70									
	カビレンネキシド 付加 DPHA				70								
	ϵ -カプロラクトン 付加 DPHA					70							
	フェノール/モラッケエボキシアクリレート						70						
	ツルヒトードラゲルジルエーテルのアクリレート							70					
	ウレタンアクリレート1								70				
	ウレタンアクリレート2									70			
B	ジベンタエリスリトートレキサベンタアクリレート(DPPA)										70		
	エボキシ樹脂1	30	30	30	30								
	エボキシ樹脂2					30	30	30	30				
	ジスルフィノール A ジアリシフムエーテル									30	30		
	フェノール/モラッケエボキシ樹脂										30		
C	ジメチロ-ホカボントアクリレート											30	
	カチオン開始剤1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	4-トロキシシクロヘキサニカル	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
D	硬化収縮率 (%)	3.0	3.6	4.0	3.0	3.0	3.0	3.8	4.2	4.0	4.0	4.0	4.6
	表面張力 (dyn/cm)	35	34	29	30	31	25	28	28	25	27	27	33
	粘度 (cps, 25°C)	115	745	2495	2145	1810	4000	2860	2860	4000	3200	3370	760
表面硬度		4H	5H	6H	5H	4H	4H	5H	6H	6H	6H	5H	5H
カール度 (%)		15	18	20	15	15	15	19	21	20	20	20	23
硬化速度比		0.85	0.90	0.75	0.80	0.65	0.75	0.95	0.88	0.85	0.90	0.88	0.93
割れ		無し											

【0089】

【表5】

成分	サンプルNo.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
A	ε-カロラクトン 付加 DPPA	70											
	ジベンタエリスリトールエトキシレトモノヒドロキシリアクリレート		70										
	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)			47.5				35	35	35	35		
	ジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレート(DPPA)			47.5	60			35	35	35	35		
	ソルビートルテトラグリセリカルボーテルのアクリレート					60							
	ウレタンアクリレート1						95						
	トリメチロ-1,6-ヘキサンジカルボーテルアクリレート(TMPTA)											70	70
B	エボシ樹脂1				5	20		30	30	30	30	30	30
	エボシ樹脂2						40	5					
	ビスフェノール A ジグリセリカルボーテル	30	30		20								
C	カチオン開始剤1	4	4	4	4	10	0.1						
	カチオン開始剤2							4				2	4
	カチオン開始剤3								4				
	カチオン開始剤4									4			
	カチオン開始剤5										4	2	
D	1-ヒドロキシクロヘキシカルボン酸	4	4	4	4	0.5	20					4	2
	ベンジルフタリカルボン酸								4				
	ベンゾフェノン									4			2
	ベニゾインソブチカルボン酸									4			
	2,4-ジエチルオキサン酸										4		
硬化収縮率 (%)		3.4	2.0	2.0	3.0	2.4	4.0	3.4	3.6	2.8	3.4	3.0	3.2
表面張力 (dyn/cm)		27	26	28	29	29	25	30	30	30	30	35	35
粘度 (cps、25℃)		3200	3550	2620	2430	2480	3810	1970	1960	1980	1950	120	110
表面硬度		5H	4H	8H	6H	4H	6H	7H	8H	7H	8H	4H	5H
カール度 (%)		17	10	10	15	12	20	17	18	14	17	15	16
硬化速度比		0.85	0.70	1.00	1.00	1.00	0.80	1.00	1.00	1.00	1.00	0.85	0.90
割れ		無し											

【0090】

40 【表6】

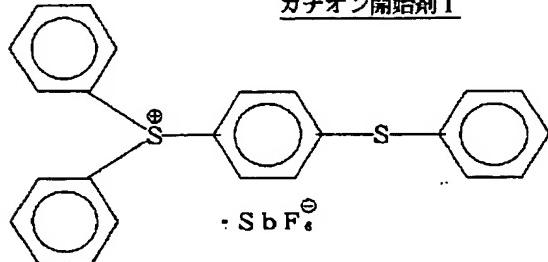
サンプルNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ベンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)	50							70	98			
ベンタエリスリトールヒドロキシベンタアクリレート(DPPA)		50								99		
フェノール/ギラクエキシグリコリート			50								96	
ビスフェノールA ギラクシジカルエーテルのジアクリレート				70								98
ベンタエリスリトールヒドロキシタクチレート					70							
トリメチロールプロパンモノヒドロキシタクチレート						70						
1,6-ヘキサンジオールジアクリレート							70					
エボキシ樹脂1	50			30	30			30	2			2
エボキシ樹脂2			50			30					4	
ビスフェノールA ギラクシジカルエーテル		50					30			1		
カチオン開始剤1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
1-トキシクロヘキシルフェニルオキソ	4	4	4	4	4	4	4		4	4	4	4
硬化収縮率 (%)	4.0	3.6	3.0	3.4	3.2	3.0	3.0	2.0	8.0	7.2	6.0	5.5
表面張力 (dyn/cm)	32	25	25	30	35	35	38	30	26	30	30	28
粘度 (cps, 25°C)	1325	4000	4100	7045	3545	270	200	2495	3433	2040	7688	9800
表面硬度	H	H	F	H	H	H	H	HB	6H	6H	5H	5H
カール度 (%)	20	18	15	17	16	15	15	10	100<	100<	100<	100<
硬化速度比	0.85	0.80	0.88	0.90	0.30	0.35	0.25	0.30	0.70	0.80	0.80	0.85
割れ	無し	有り	有り	有り	有り							

【0091】尚、表4~6における各成分の数値は、重 30 【0093】

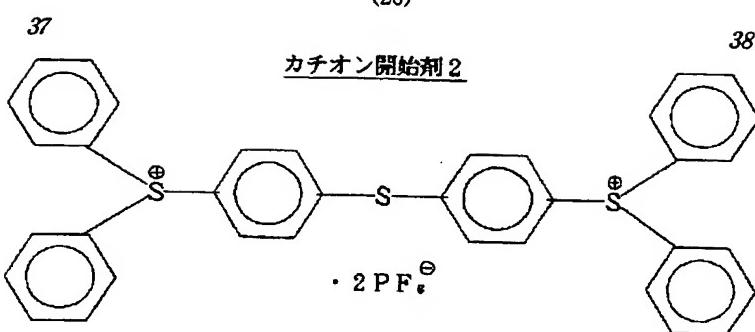
量部を意味する。更に、表1~6におけるカチオン開始剤、エポキシ樹脂、ウレタンアクリレートの化学式を以下に示す。

【0092】

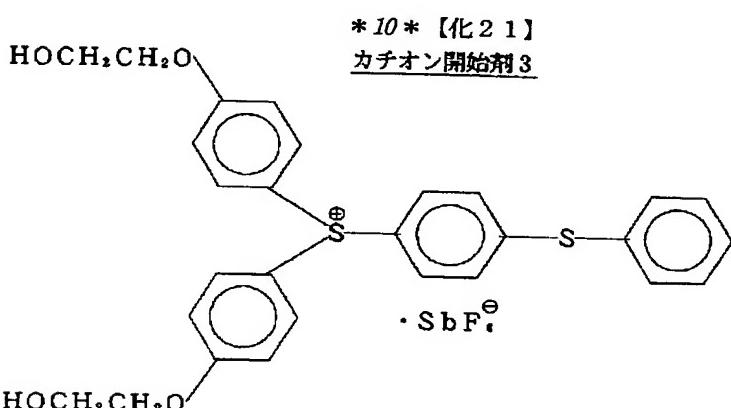
【化19】

カチオン開始剤1

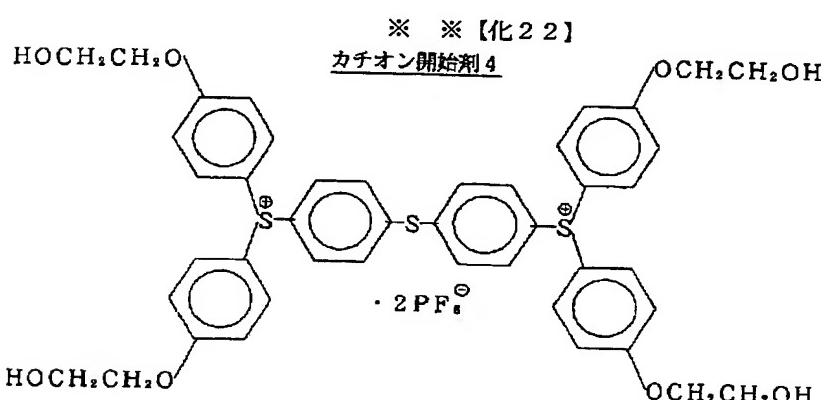
(20)



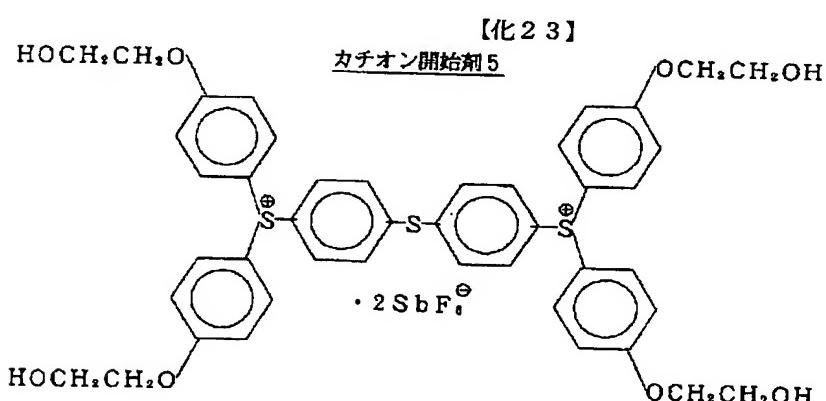
【0094】



【0095】



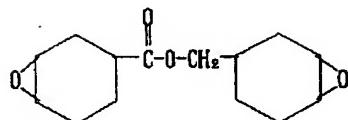
【0096】



【0097】

【化 2 4】

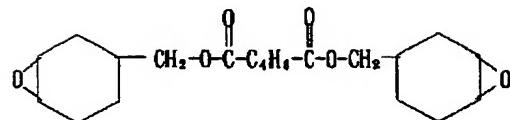
39

エポキシ樹脂1

【0098】

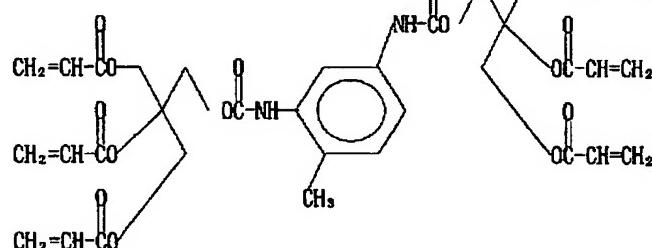
【化25】

40

エポキシ樹脂2

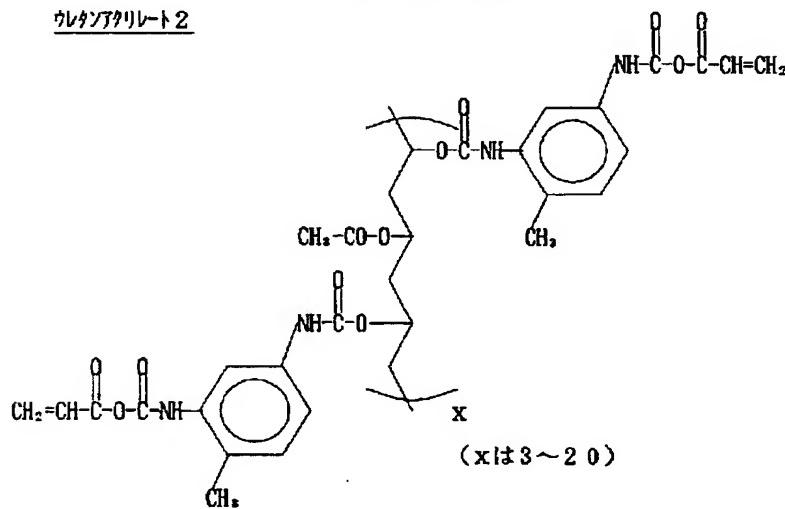
【0099】

* 【化26】

ケレタンアクリレート1

【0100】

※ ※ 【化27】

ケレタンアクリレート2

【図面の簡単な説明】

【図1】カール度測定試験における硬化後の変形した試験片の略図である。

【符号の説明】

- 1 本発明又は比較の組成物
- 2 PETフィルム

【図1】

